

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157624

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl.

C08F 4/00

C08G 59/18

C08G 59/68

(21)Application number : 04-298895

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC
HOKKO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1992

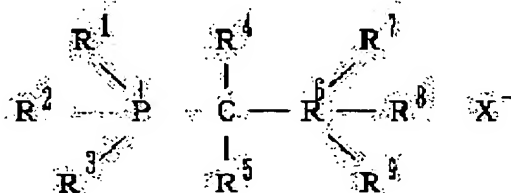
(72)Inventor : ENDO TAKESHI
TAKADA TOSHIKAZU
TAKUMA KEIICHI
OHASHI KENJI
MORI KENICHI

(54) PHOSPHONIUM SALT AND PHOTOCURABLE CATIONICALLY POLYMERIZABLE RESIN CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cationically polymerizable compsn. which is excellent in longstorage stability, quickly cures by exposure to light, does not absorb moisture, and has improved water resistance, chemical resistance, and electrical properties by compounding a cationically polymerizable compd. with a specific phosphonium salt.

CONSTITUTION: A cationically polymerizable compsn. is obtd. by compounding a cationically polymerizable compd. with a phosphonium salt of the formula [wherein R1, R2, and R3 are each (halogenated) phenyl, cyanophenyl, benzoylphenyl, or (alkyl)phenyl; R4 and R5 are each H or alkyl; R6 is phenyl, naphthyl, pyrenyl, anthracenyl, or styryl; R7, R8, and R9 are each alkyl, alkoxy, halogen, nitro, hydroxyl, silyl(oxy), or H; X⁻ is a nonnucleophilic anion; provided that a salt is excluded wherein R1, R2, and R3 are each phenyl, R4 and R5 are each H, R6 is phenyl, R7 and R8 are each H, and R9 is H, chloro, or nitro]. The compsn. is cured by exposure to rays of light with wavelengths of 200-500nm for 1sec to 5min followed by postcuring at 20-150° C for 10hr or less.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157624

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/00	M F J	7242-4 J		
C 0 8 G 59/18	N L E	8416-4 J		
59/68	N K L	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-298895

(22)出願日 平成4年(1992)11月9日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年5月11日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集41巻2
号」に発表

(71)出願人 000000066

味の素株式会社
東京都中央区京橋1丁目15番1号

(71)出願人 000242002

北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

(72)発明者 遠藤 剛

神奈川県横浜市西区宮ヶ谷54-13

(72)発明者 高田 十志和

神奈川県横浜市緑区榎が丘30-2

(72)発明者 宅間 桂一

神奈川県横浜市緑区長津田町3014

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホスホニウム塩およびそれを含有する光硬化型カチオン重合性樹脂

(57)【要約】

【構成】 (1)新規なホスホニウム塩、(2)ホスホニウム塩を重合触媒として含有する光硬化型カチオン重合性組成物、及び(3)(2)の硬化物。

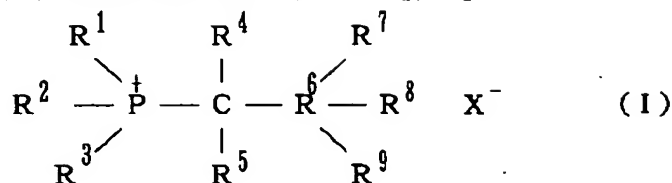
【効果】 (2)の重合性組成物は、保存安定性及び硬化性ともに優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるホスホニウ

ム塩

【化1】

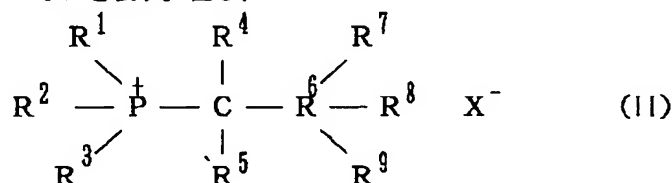


(式中、R¹、R² および R³ はフェニル基、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、ベンゾイルフェニル基、アルキルフェニル基またはアルキル基を表し、R⁴ および R⁵ はアルキル基または水素原子を表し、R⁶ はフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、アントラセニル基またはスチリル基を表し、R⁷、R⁸ および R⁹ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シリル基、シリルオキシ基または水素原子を表す。また、X⁻ は非求核性アニオンを表す。但し、

R¹、R² および R³ がフェニル基で、R⁴ および R⁵ が水素原子であり、R⁶ がフェニル基で、R⁷ および R⁸ が水素原子で、そして R⁹ が水素原子、クロロ基またはニトロ基であるものは除く。)

【請求項2】 カチオン重合性化合物および重合触媒として下記一般式(II)で示されるホスホニウム塩を含有することを特徴とする光硬化型カチオン重合性組成物

【化2】



(式中、R¹、R² および R³ はフェニル基、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、ベンゾイルフェニル基、アルキルフェニル基またはアルキル基を表し、R⁴ および R⁵ はアルキル基または水素原子を表し、R⁶ はフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、アントラセニル基またはスチリル基を表し、R⁷、R⁸ および R⁹ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シリル基、シリルオキシ基または水素原子を表す。また、X⁻ は非求核性アニオンを表す。)

【請求項3】 請求項2記載のカチオン重合性組成物を光硬化することにより得られた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、貯蔵安定性に優れ、かつ光によって速やかに硬化し、良好な物性を有するエポキシ樹脂等のカチオン重合性組成物、およびそのような組成物に含有せしむべき光重合触媒となり得る新規なホスホニウム塩に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、エポキシ樹脂は機械的、電気的、化学的性質などが優れているため、高性能材料を必要とする種々の用途に使われている。エポキシ樹脂は、通常硬化剤としてポリアミン類、カルボン酸無水物等と混合する、いわゆる2液系で使用されている。これらの系は使用直前に各成分を計量混合する必要があるため、使用者にとってはこれらの工程が不必要な1液性エポキシ樹脂が望まれている。エポキシ樹脂を1液系として硬

化させることのできる硬化剤や触媒としてジシアンジアミドやフツ化ホウ素モノエチルアミンのようなアミン錯化合物があるが、160℃又はそれ以上の温度でも硬化に数時間要する。この結果、これらの1液系エポキシ組成物は、熱に敏感な電子部品の被覆には用いることができない。又、硬化温度を下げるためイミダゾール化合物のごとき促進剤を添加することが行われているが、そうすると保存安定性が大幅に悪化する欠点がある。

【0003】 加熱を必要としない光重合触媒としては、例えば芳香族ジアゾニウム塩が提案されている。このものは、エポキシ樹脂を光照射することにより急速に硬化させることができる。しかし、ジアゾニウム塩は光分解により窒素を放出するため、これにより得られる硬化物が気泡を含むという問題が生じる。また、暗所においてさえ次第に重合が進行するために保存安定性が悪く、熱的に不安定で無制限に分解する恐れがあるためにこれらの物質の使用には危険が伴う。

【0004】 上記の課題の改良として、特開昭50-151996および特開昭50-151997に係わるもの(芳香族ヨードニウム塩および芳香族スルホニウム塩をそれぞれ光重合触媒とする光硬化性組成物)が挙げられるが、未だ硬化性は充分でない。

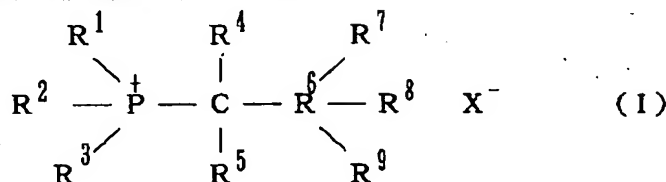
【0005】 また、特開昭50-158698に係わるものは、光照射によりルイス酸を放出してエポキシ樹脂を硬化させることのできるホスホニウム塩であるが、この光触媒を用いたエポキシ硬化物は耐アルカリ性に劣ると言われている。

【0006】

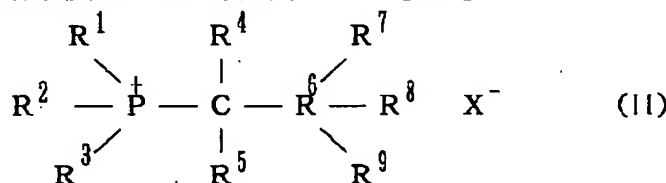
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光でカチオン重合性化合物を迅速に重合硬化させることができる重合触媒を提案し、かつこのような重合触媒を含有する保存安定性に優れたカチオン重合性組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記一般式 (I) で示さ



【0010】(式中、R¹、R² および R³ はフェニル基、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、ベンゾイルフェニル基、アルキルフェニル基またはアルキル基を表し、R⁴ および R⁵ はアルキル基または水素原子を表し、R⁶ はフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、アントラセニル基またはスチリル基を表し、R⁷、R⁸ および R⁹ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シリル基、シリルオキシ基または水素原子を表す。また、X⁻ は非求核性アニオンを表す。



【0012】(式中、R¹、R² および R³ はフェニル基、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、ベンゾイルフェニル基、アルキルフェニル基またはアルキル基を表し、R⁴ および R⁵ はアルキル基または水素原子を表し、R⁶ はフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、アントラセニル基またはスチリル基を表し、R⁷、R⁸ および R⁹ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シリル基、シリルオキシ基または水素原子を表す。また、X⁻ は非求核性アニオンを表す。)、および (c) 請求項 2 記載のカチオン重合性組成物を光硬化することにより得られた硬化物、に関する。

【0013】一般式 (I) および (II) における非求核性アニオンとしては、SbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、BF₄⁻ 等が挙げられる。また、一般式 (I) および (II) のホスホニウム塩は、光の輻射エネルギーにより開裂してベンジルカチオンを発生する。これによりエポキシ樹脂等のカチオン重合反応が進行し、対応する硬化物を生成すると考えられる。

【0014】以下、本発明を逐次説明する。

れるホスホニウム塩をカチオン重合性化合物の光重合触媒として用いることにより光硬化性組成物を作成できることを見だし、この知見に基づき本発明を完成した。なお、一般式 (II) で示されるホスホニウム塩のうちで一般式 (I) で示されるものは新規化合物である。

【0008】すなわち、本発明は、(a) 下記一般式 (I) で示されるホスホニウム塩

【0009】

【化 3】

但し、R¹、R² および R³ がフェニル基で、R⁴ および R⁵ が水素原子であり、R⁶ がフェニル基で、R⁷ および R⁸ が水素原子で、そして R⁹ が水素原子、クロロ基またはニトロ基であるものは除く。)、(b) カチオン重合性化合物および重合触媒として下記一般式 (II) で示されるホスホニウム塩を含有することを特徴とする光硬化型カチオン重合性組成物

【0011】

【化 4】

【0015】本発明における、一般式 (I) で示されるホスホニウム塩として好ましいものとしては、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、α-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-トリメチルシリル-4-トリメチルシロキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-メトキシベンジルトリス(p-メチルフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-メトキシベンジルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニ

ウムヘキサフルオロアンチモネート、*p*-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ピレニルメチルブチルジフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、9-アントラセニルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。上記の化合物は、方法自体は公知の常法により、相当するフオスフィンと塩素化合物とでホスホニウム塩を調製後、塩交換することにより得られる。

【0016】本発明のカチオン重合性組成物の主成分であるカチオン重合性化合物にも特別な制限はなく、たとえばエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0017】エポキシ樹脂にも特別な制限はなく、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものである。好ましいものとしては、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、およびシクロヘキセンもしくはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドもしくはシクロペンテンオキサイド含有化合物等の脂環式エポキシを挙げることができる。上記のエポキシ樹脂の代表例を市販商品のうちから選択して挙げると次の通りである。すなわち、脂環式エポキシ樹脂としては、「セロキサイド2021、2000および3000」および「EHP-E-3150-1」（以上、ダイセル化学工業（株）製）；「ERL4206、4221、4299および4234」（以上、ユニオンカーバイド（株）製）；「アラルダイトCY177および179」（以上、チバガイギー（株）製）などが挙げられる。また、芳香族エポキシ樹脂として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノールまたは*p*-ヒドロキシ安息香酸、 β -ヒドロキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；フタル酸およびテレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエステル；等が挙げられる。さらには、エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、その他ウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0018】その他のカチオン重合性化合物としては、スチレン、環状エーテル、ビニルエーテル、ラクトン、環状カーボネート等が挙げられる。

【0019】本発明のカチオン重合性組成物を調製する際の、ホスホニウム塩のカチオン重合性化合物に対する配合比は、この塩が光または熱により活性化されない限り実質的に不活性状態にあるので広い範囲で変えること

ができる。ホスホニウム塩を硬化性組成物の重量を基準として0.1～20重量部の割合で用いることができる。しかし、カチオン重合性化合物の性質、照射の強さ、所要硬化時間、硬化物の物性およびコスト等のような因子にしたがってこれよりも量を増減させることもできる。

【0020】本発明のカチオン重合性組成物は、常温光硬化、加熱光硬化、光硬化後のアフターキュアーなどの方法により硬化することができるので、文脈から明らかに異なる意味に解されぬ限りにおいて、これらを総称して本発明では単に光硬化ということがある。従って、本発明に言う光硬化は広義に定義されていることに留意されたい。そこで、例えば、加熱光硬化は加熱および光照射の併用による光硬化を意味する。光硬化に必要な波長は200～500nmである。光照射時間は、1秒～5分、好ましくは5秒～2分である。加熱光硬化時の温度は、通常20～150℃である。光硬化後のアフターキュアーは、例えば20～150℃にて10時間以内である。

【0021】本発明に係わるカチオン重合性組成物には、必要に応じてまたは所望により充填剤、希釈剤、溶剤、顔料、可撓性付与剤、増感剤、酸化防止剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0022】本発明における光硬化用光源としては、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯などが挙げられる。

【0023】本発明のカチオン重合性組成物をこのようにして光硬化させて得られる硬化物は、耐水性、耐薬品性、電気特性等に優れたものである。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0025】実施例1

(a) ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成攪拌装置、還流冷却器、温度計を備え付けた1リットル容量の4首フラスコを窒素置換した後、これにトリフェニルホスフィン52.4g（0.2モル）およびアセトニトリル200mlを加えて混合溶解し、攪拌しながら加熱還流条件下で100mlのアセトニトリルに溶解したベンジルクロライド25.3g（0.2モル）を1時間かけて滴下し、さらに5時間攪拌しながら加熱還流条件下で反応を続けたところ、白色の結晶が析出した。

【0026】続いて室温まで冷却し、析出した結晶を濾別し、乾燥したところ、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド67.5g（収率86.7%）が得られた。このベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドの融点は、287～288℃であった。

【0027】このようにして得られたベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド19.4g（0.05モ

ル)をメタノール-水(1/1(容積比))200mlに溶解して同容量のフラスコに入れ、得られた溶液に300mlの水に溶解されたソジウムヘキサフルオロアンチモネート12.9g(0.05モル)を攪拌しながら滴下したところ、沈澱が生じて白濁しスラリー状となった。

【0028】滴下終了後、室温で1時間攪拌を続け、次いで結晶を濾別した後メタノールで再結晶したところ、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアン

第 1

チモネート24.5g(収率83.0%)が得られた。このベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネートの融点は、172℃であった。

【0029】また、上記ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネートの元素分析を行った。結果を第1表に示す。

【0030】

【表1】

表

	C (%)	H (%)	P (%)
実測値	50.22	3.81	5.30
計算値	50.97	3.76	5.26

【0031】(b)上記のベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート1.8重量部をビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」

(油化シェルエポキシ(株)製商品名、エポキシ当量190)100重量部に溶解して均一系の重合性組成物を得た。

【0032】これを厚さ0.015mmにガラスエポキシ基板上に塗布した。これに高圧水銀ランプ(120W/cm)で17cmの距離から紫外線を照射したところ、36秒でタックフリーとなった(硬化時間)。さらに、この重合性組成物の遮光下での40℃におけるポットライフは、6か月以上であり、保存安定性は良好であった。

【0033】実施例2～11

第2表に示す種々のホスホニウム塩を実施例1と同様の方法で合成した。

【0034】また、実施例1のエポキシ樹脂および第2表に示すホスホニウム塩を用いてさらに別の重合性組成物を調製し、実施例1と同様にしてそれぞれのホスホニウム塩について紫外線硬化を行った。その結果も同表に示す。また、これらの光硬化性組成物は何れも均一なもので、ポットライフテストの結果はその保存安定性が6か月以上という良好なものであった。

【0035】また、これらの組成物をこのようにして紫外線硬化して得られた硬化物には気泡を全く生じず、またこれらの硬化物からは臭気も発生しなかった。

【0036】

【表2】

第 2 表

実施例	ホスホニウム塩	融 点 (℃)	硬化時間 (秒)
2	p-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	141	36
3	p-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	177	30
4	p-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	160	30
5	α -メチルベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	173	36
6	シンナミルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	193	30
7	1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	>320	30
8	3-トリメチルシリル-4-トリメチルシロキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	263	42
9	p-メトキシベンジルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	215	6
10	p-メトキシベンジルトリス(p-メチルフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	177	54
11	シンナミルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	196	12

【0037】実施例12

ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート2.5重量部を脂環族エポキシ樹脂「セロキサイド2021」（ダイセル化学（株）製の（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル-3，4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート）100重量部に溶解して均一系の重合性組成物を得た。

【0038】これを厚さ0.015mmにガラスエポキシ基板上に塗布した。これに高圧水銀ランプ（120W/cm）で17cmの距離から紫外線を照射したところ、6秒でタックフリーとなった。さらに、この重合性組成物の遮光下での40℃におけるポットライフは、6

か月以上であり、保存安定性は良好であった。

【0039】実施例13～22

実施例12と同様にして、第3表に示す種々のホスホニウム塩について紫外線硬化を行った。その結果も同表に示す。また、これらの光重合性組成物はいずれも均一なもので、ポットライフテストの結果はその保存安定性が6か月以上という良好なものであった。

【0040】また、本発明の組成物より得られる硬化物には、気泡を全く生じず、またこれらの硬化物からは臭気も発生しなかった。

【0041】

【表3】

第 3 表

実施例	ホスホニウム塩	硬化時間
13	p-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	6秒
14	p-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	6秒
15	p-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	4秒
16	α -メチルベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	4秒
17	シンナミルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	6秒
18	1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	12秒
19	3-トリメチルシリル-4-トリメチルシロキシベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	6秒
20	p-メトキシベンジルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	2秒
21	p-メトキシベンジルトリス(p-メチルフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	6秒
22	シンナミルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート	6秒

【0042】実施例23

p-メトキシベンジルトリス(p-クロロフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート2.1重量部をビスフェノールA型エポキシ樹脂「エポコート828」100重量部に溶解して均一系の光重合性組成物を得た。

【0043】これを厚さ0.015mmにガラスエポキシ基板上に塗布した。これに高圧水銀ランプ(120W/cm)で17cmの距離から紫外線を6秒照射した後、100℃で30分間のアフターキュアにより硬化した。さらに、この光重合性組成物は遮光下での40℃におけるポットライフが6か月以上であり、保存安定性の良好なものであった。

【0044】実施例24

1-ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成
アルゴン雰囲気下、オキシ塩化リン(7.0g、46ミリモル)をDMF(10ml)中にゆっくり滴下した。得られた溶液を室温まで冷却し、ピレン(9.2g、4

5ミリモル)のクロロホルム(50ml)溶液に滴下した。滴下終了後、さらに室温で24時間攪拌したのち、水(300ml)に加え、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で数回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧乾燥して得られた黄色の固体をカラムクロマトグラフィーによって精製し、1-ホルミルピレン2.5g(収率24%)を得た。

【0045】続いて、1-ホルミルピレン(2.3g、10ミリモル)をTHF(20ml)に溶解し、水素化ホウ素ナトリウム(0.10g、2.6ミリモル)を加えて室温で30分間攪拌した。メタノール(20ml)を加えた後、さらに6時間攪拌した。反応溶液を水(100ml)に加え、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を塩化ナトリウム飽和水溶液で数回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して得られる淡黄色の固体をカラムクロマトグラフィーによって精製し、1-ヒドロキシメチルピレン2.2g(収率95%)を得た。

【0046】次に、塩化チオニル（5ml）に1-ヒドロキシメチルピレン（1.0g、4.3ミリモル）を加え、室温で3時間攪拌した後、過剰の塩化チオニルを減圧留去した。更に、残査に乾燥トルエン（20ml）を加え、これを減圧留去した。得られた黄色の固体に、トリフェニルホスフィン（1.2g、4.6ミリモル）およびトルエン（10ml）を加え、6時間加熱還流した。冷却後、ヘキサン（50ml）を加え、沈殿物を吸引濾過により濾別した。得られた結晶は、ヘキサンによって数回洗浄し、1-ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムクロライド1.6g（収率71%）を得た。

【0047】さらに、1-ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムクロライド（1.5g、2.9ミリモル）をメタノール（20ml）に溶解し、攪拌下、直前に調製した5%六フッ化アンチモン酸カリウム水溶液（20ml）を加えた。生成した沈殿を吸引濾過により濾別し、水で数回洗浄した後、100℃で減圧乾燥した。得られた結晶を少量のアセトンに溶解し、これにエーテルを徐々に滴下し、析出してくる褐色のタール状物質をデカンテーションによって除いた。さらに上澄みにエーテル（100～200ml）を加え、析出してきた淡黄色の粉末を濾別し100℃で減圧乾燥した。その沈殿操作を5回繰り返し、純粋な1-ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート4.8g（収率62%）を得た。この化合物の融点は274℃であった。

【0048】実施例25

1-ピレニルメチルブチルジフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネートの合成

クロロジフェニルホスフィン（6.5g、30ミリモル）を乾燥エーテル（50ml）に溶解し、アルゴン雰囲気下、激しく攪拌しながら1.62Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液（22ml）をエーテルが還流しない程度にゆっくりと滴下した。滴下終了後、さらに室温で2時間攪拌した。生成してくる沈殿を濾別した後、濾液を水で数回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して得られる淡黄色油状の生成物をさらに減圧蒸留によって精製し、ブチルジフェニルホスフィン4.3g（収率59%）を得た。

【0049】次に、塩化チオニル（5ml）に1-ヒド

ロキシメチルピレン（1.0g、4.3ミリモル）を加え、室温で3時間攪拌した後、過剰の塩化チオニルを減圧留去した。更に、残査に乾燥トルエン（20ml）を加え、これを減圧留去した。得られた黄色の固体に、ブチルジフェニルホスフィン（3.3g、14ミリモル）およびトルエン（10ml）を加え、6時間加熱還流した。冷却後、ヘキサン（50ml）を加え、沈殿物を吸引濾過により濾別した。得られた結晶は、ヘキサンによって数回洗浄し、1-ピレニルメチルブチルジフェニルホスホニウムクロライド2.0g（収率31%）を得た。

【0050】さらに、1-ピレニルメチルブチルジフェニルホスホニウムクロライド（1.5g、30ミリモル）をメタノール（20ml）に溶解し、攪拌下、直前に調製した5%六フッ化アンチモン酸カリウム水溶液（20ml）を加えた。生成した沈殿を吸引濾過により濾別し、水で数回洗浄した後、100℃で減圧乾燥した。得られた結晶を少量のアセトンに溶解し、これにエーテルを徐々に滴下し、析出してくる褐色のタール状物質をデカンテーションによって除いた。さらに上澄みにエーテル（100～200ml）を加え、析出してきた淡黄色の粉末を濾別し、100℃で減圧乾燥した。このような沈殿操作を5回繰り返し、純粋な1-ピレニルメチルブチルジフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.84g（収率40%）を得た。この化合物の融点は214℃であった。

【0051】実施例26

9-アントラセニルメチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネートを実施例24と同様の方法で合成した。この化合物の融点は、227℃であった。

【0052】

【発明の効果】本発明のホスホニウム塩を重合触媒として含有するカチオン重合性組成物は、長期間保存可能で、光照射で迅速に硬化する機能を備え、吸湿性がなく、そして耐水性、耐薬品性および電気特性に優れた硬化物を与えるので、プラスチック保護用、装飾用および絶縁用被覆、印刷インク、封止剤、接着剤、フォトレジスト、含浸注型用、ステレオリソグラフィー等の用途に適する。

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 賢治
神奈川県厚木市酒井2171

(72)発明者 森 健一
神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内